

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08239565 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 09 . 96**

(51) Int. Cl

C08L 69/00

C08K 5/521

//(C08L 69/00 , C08L 51:04 , C08L 27:18)

(21) Application number: **07042685**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **02 . 03 . 95**

(72) Inventor: **NODERA AKIO**

(54) FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polycarbonate resin composition having excellent flame retardance as well as excellent fluidity, impact resistance and rigidity and capable of giving a bromine-free flame-retardant resin composition.

contains (A) 95-70 pts.wt. of an aromatic polycarbonate resin (PC), (B) 5-30 pts.wt. of a high-impact polystyrene resin (HIPS) containing 2-30wt.% of a rubbery elastomer, (C) 2-15 pts.wt. of a halogen-free phosphoric acid ester, (D) 0-5 pts.wt. of a core/shell-type graft rubber elastomer and (E) 3-25 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of A+B+C+D) of talc.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

CONSTITUTION: This polycarbonate resin composition

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239565

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 69/00
C 0 8 K 5/521
// (C 0 8 L 69/00
51:04
27:18)

識別記号 L P P
K K M

府内整理番号 F I
C 0 8 L 69/00
C 0 8 K 5/521

L P P
K K M

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-42685

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(22)出願日 平成7年(1995)3月2日

(72)発明者 野寺 明夫

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 難燃性に優れ、かつ流動性、耐衝撃性、剛性にも優れ、さらに非プロムをも達成できるポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 芳香族ポリカーボネート (P C) 9 5 ~ 7 0 重量部、(B) ゴム状弹性体2~3 0 重量%を含有する耐衝撃ポリスチレン樹脂 (H I P S) 5~3 0 重量部、(C) ハロゲン非含有リン酸エステル2~1 5 重量部および(D) コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体0~5 重量部を含み；さらに、(E) タルクを前記

(A)、(B)、(C) および(D) の合計1 0 0 重量部に対して3~2 5 重量部含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート(PC) 95~70重量部、(B) ゴム状弹性体2~30重量%を含有する耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS) 5~30重量部、(C) ハロゲン非含有リン酸エステル2~15重量部および(D) コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体0~5重量部を含み；さらに、(E) タルクを前記(A)、(B)、(C) および(D) の合計100重量部に対して3~25重量部含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、(F) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を(A)、(B)、(C) および(D) の合計100重量部に対して0~2重量部含むことを特徴とする、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 (A) ポリカーボネートの粘度平均分子量が10,000~100,000であることを特徴とする、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 (A)、(B)、(C) および(D) の合計において、(B) 耐衝撃ポリスチレン(HIPS) 10~25重量部を含有する、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (A)、(B)、(C) および(D) の合計において、(C) ハロゲン非含有リン酸エステルモノマー5~10重量部含有する、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 (A)、(B)、(C) および(D) の合計において、(D) コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体1~3重量部含有する、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項7】 (D) コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体がゴム状弹性体20重量%以上含有するものである、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項8】 (E) タルクを(A)、(B)、(C) および(D) の合計100重量部に対して5~20重量部含有することを特徴とする、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項9】 (E) タルクの平均粒径が0.1~5.0μmであることを特徴とする、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項10】 (F) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の平均分子量が500,000以上であることを特徴とする、請求項2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項11】 (F) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)がフィブリル形成能を有することを特徴とする、請求項2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

成物に関し、さらに詳しくは難燃性に優れ、かつ剛性、耐衝撃性、外観、流動性等の特性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【発明の背景】 ポリカーボネート樹脂は、機械的強度(特に、耐衝撃性)、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、OA機器、電気・電子機器分野、自動車分野、建築分野等様々な分野において幅広く利用されている。そして、これらの利用分野の中には、OA機器、電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野がある。

【0003】 ポリカーボネート樹脂は、各種熱可塑性樹脂の中では酸素指数が高く、一般的に自己消火性を有する樹脂である。

【0004】 しかしながら、OA機器、電気・電子機器分野、その他の各種用途における安全上の要求を満たすために、更に難燃性を高めた樹脂組成物が強く求められている。また、成形品の薄肉化の要請もあり、成形を円滑に行うため、難燃性を高めるだけでなく、樹脂の高流动化が必要となってきている。

【0005】 また、最近廃棄物焼却炉から強い発癌性を有するダイオキシン等のハロゲンを含む化合物が排出し、環境および人体に悪影響を与えてることが問題となっている。それ故、ポリカーボネート成形品は難燃性であるだけでなく、ポリカーボネート樹脂組成物を製造するための添加剤もハロゲン系化合物を含まない(非ブロム)ものを使用することが強く要請されている。

【0006】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂とアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(ABS樹脂)等のスチレン含有グラフトコポリマーをアロイ化し、ポリカーボネート樹脂の流動性を改良し、さらに難燃化するための方法は多数知られている。そのうち、難燃剤としてハロゲン不含化合物を用いてさらに非ブロムをも達成する方法としては、特開平2-32154号公報記載のものがある。

【0007】 この公報記載の方法で用いられるABS樹脂等のスチレン含有グラフトコポリマーは、アクリロニトリルを必須構成要素として含んでいる。従って、本公報ではアクリロニトリルを含まない重合体については何も検討されていない。

【0008】 一方、ブタジエンを含有しないポリスチレンとポリカーボネート樹脂とのアロイ化による非ブロム難燃化を達成する方法が、特開昭62-4746号公報に開示されている。しかしながら、ブタジエンを含まないことから、衝撃強度が低く、実用上問題がある。また、本公報中では、ブタジエンを含む系(樹脂組成物)については何も検討されていない。

【0009】 また、ポリカーボネート(PC)とABS樹脂を含む樹脂組成物に、タルクを配合する技術が特公

昭54-33262号公報および特開平4-227650号公報に開示されている。これらの公報に記載の方法では、タルクは、それぞれ剛性の向上、艶消表面外観改善の目的で添加されており、難燃化を目的としてはいない。また、ABS樹脂はアクリロニトリルを含有しており、難燃材料ではない。

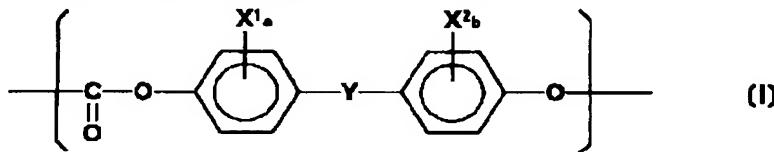
【0010】特開昭54-54165号公報には、ポリカーボネート(PC)にMBS樹脂、ABS樹脂、BSゴム等のスチレン共重合体を加えた樹脂組成物に、難燃剤、難燃助剤およびタルク等の無機物を添加して難燃化する方法が開示されている。本公報記載の組成物の構成成分であるスチレン共重合体中のアタジエン量が50重量%以上と多く、そのため熱安定性が劣る。本公報記載の組成物では、難燃剤として臭素化ポリカーボネートオリゴマー等の臭素化合物および難燃助剤としてSb₂O₃等が用いられており、これでは非プロムが達成できない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の下、難燃性に優れ、かつ剛性、耐衝撃性、外観、流動性等の特性にも優れ、かつ非プロムを達成できるポリカーボネート樹脂組成物を見出すことを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の目的を達成する*



[式中、X¹およびX²は、同一であっても、異なっていてもよく、C₁～C₈アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、アミル基、i-アミル基、ヘキシル基等）である。aおよびbは、それぞれX¹およびX²の置換数を表し、それぞれ0または1～4の整数である。なお、aおよび、またはbが2～4の整数である場合、複数のX¹および「またはX²は、同一であっても、異なっていてもよい。Yは、単結合；C₁～C₈アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘキシレン基等）、C₂～C₈アルキリデン基（例えば、エチリデン基、i-ブロピリデン基等）、C₅～C₁₅シクロアルキレン基（例えば、シクロ-ペンチレン基、シクロヘキシレン基等）、C₅～C₁₅シクロアルキリデン基（例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等）；-S-、-SO₂-、-O-または※

*ため、本発明者は、種々のポリマー等を様々な割合で配合したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、その他の物性を検討した。その結果、ポリカーボネートに特定の樹脂を配合し、それにタルクを特定の割合で添加することにより、目的とする性質を備えたポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

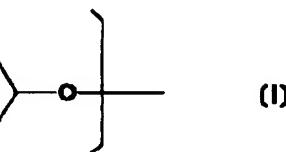
【0013】すなわち、本発明は、(A) 芳香族ポリカーボネート(PC) 95～70重量部、(B) ゴム状弹性体2～30重量%を含有する耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS) 5～30重量部、(C) ハロゲン非含有リン酸エステル2～15重量部および(D) コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体0～5重量部を含み；さらに、(E) タルクを前記(A)、(B) (C) および(D) の合計100重量部に対して3～25重量部含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の樹脂組成物の構成成分(A)～(D)について説明する。

【0015】(A) ポリカーボネート樹脂(PC)

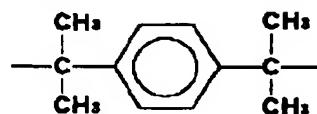
本発明の樹脂組成物を構成する(A) 成分である芳香族ポリカーボネート(PC)としては、種々のものが挙げられる。好ましくは一般式(I)

【化1】



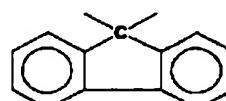
※-CO-結合；または式(II-1)

【化2】



若しくは式(II-2)

【化3】

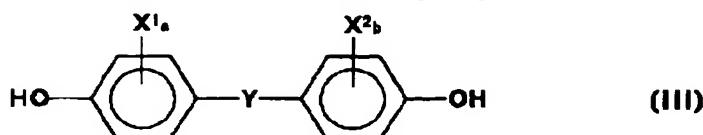


40

で表される結合を示す。】で表される構造の繰り返し単位を有する重合体である。

【0016】上記重合体は、通常、一般式(III)

【化4】



(式中、 X^1 、 X^2 、 a 、 b および Y は、前記定義のとおりである。)で表される二価フェノールと、ホスゲン、炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

【0017】すなわち、例えば塩化メチレン等の溶媒において、公知の酸需要体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールと、ホスゲン等のカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールと、ジフェニルカーボネート等のカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造できる。

【0018】前記一般式(III)で表される二価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、ビスフェノールA以外のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン；1,1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン；1,1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン；4,4'-ジヒドロキシジフェニル；ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0019】炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

【0020】分子量調節剤としては、通常、カーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものを挙げることができる。具体的には、例えば、一価フェノールであるフェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、ノニルフェノール等が挙げられる。

【0021】本発明の樹脂組成物の(A)成分である芳香族ポリカーボネートは、前記の一価フェノールのうちの1種を用いたホモポリマーであってもよく、また2種以上を用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記に価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0022】また、数平均重合度5以上のオルガノシロキサンブロックからなるポリカーボネート・ポリオルガ*

*ノシロキサン共重合体であってもよい。

【0023】さらには、これら各種のポリカーボネート樹脂の2種以上の混合物であってもよい。

【0024】本発明において用いられる(A)成分のポリカーボネート樹脂は、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に15,000~40,000のものが好適である。

【0025】本発明の樹脂組成物の(A)成分として好10適に用いられる市販の芳香族ポリカーボネートとしては、例えばタフロン A2200、A1500、A3000およびB2500(商品名、出光石油化学社製)等が挙げられる。

【0026】(B)耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)

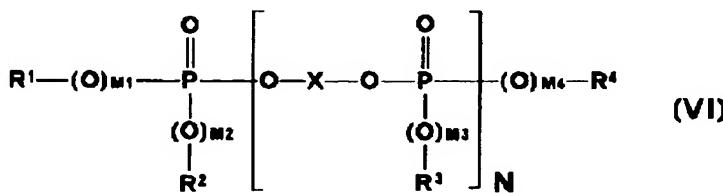
本発明の樹脂組成物を構成する(B)成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)は、スチレン、 α -メチルスチレンなどのモノビニル芳香族单量体にゴム状弹性体を溶解または混合し、重合して得られる重合体であり、ゴム状弹性体2~30重量%を含有することが必要である。ゴム状弹性体の割合が2重量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、30重量%を超えると熱安定性が低下し、不都合である。

【0027】上記ゴム状弹性体の具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメタクリレートを含有するゴム状弹性体、スチレン・ブタジエン・スチレン(SBS)樹脂、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソブレン・ゴム、イソブレン・スチレンゴム、イソブレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を1~30モル%、1,4-シス結合を30~42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエン(例えば1,2-ビニル結合を20モル%以下、1,4-シス結合を78モル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【0028】本発明の樹脂組成物の(B)成分として好40適に用いることができる市販の耐衝撃ポリスチレンとしては、例えばHT50、HT51、HT52、IT40、IT41、IT42(商品名、出光石油化学社製)等が挙げられる。

【0029】(C)ハロゲン非含有リン酸エステル
本発明の樹脂組成物を構成する(C)成分のハロゲン非含有リン酸エステルは、一般式(IV)

【化5】



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ互いに独立して選ばれる、置換基を有していてもよいアリール基、アルカリール基であり、Xはアリーレン基であり、M₁、M₂、M₃およびM₄はそれぞれ互いに独立して0または1であり、Nは0または1～5の整数であり、2種以上のリン酸エステルを混合して用いる場合には、Nはそれらのリン酸エステルのそれぞれのNの平均値であり、1～5の整数で示される。)で表される単一のリン酸エステルのモノマー若しくはオリゴマー、または複数のリン酸エステルのモノマー若しくはオリゴマーの混合物を含むものである。

【0030】ここで、(C)成分のハロゲン非含有リン酸エステルモノマーの「ハロゲン非含有」とは、環境保護のための非プロムの目的を達成するため、リン酸エステルモノマーではあっても、ハロゲン原子を含有するものは、本発明の樹脂組成物の構成成分(C)から排除されることを意味する。

【0031】本発明で用いられる(C)成分のハロゲン非含有リン酸エステルモノマーの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリケレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等が挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェートである。

【0032】本発明の樹脂組成物の(C)成分として好適に用いることができる市販のハロゲン非含有リン酸エステルモノマーとしては、TPP、TCT、TOP、PX-130、ハロゲン非含有リン酸エステルオリゴマー、CR-733S(商品名、大八化学社製)等が挙げられる。

【0033】(D)コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体

本発明の樹脂組成物を構成する(D)成分のコアシェルタイプグラフトゴム状弹性体は、コア(芯)とシェル(殻)から構成される2層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、弹性体自体は粉末状(粒子状態)のものである。このゴム状弹性体を、ポリカーボネート樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っていることにより、表層剥離をおこさない効果が得られる。

【0034】本発明の(D)成分として用いることがで

きるコアシェルタイプグラフトゴム状弹性体としては、種々なものを挙げることができる。例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする单量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系单量体の1種または2種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、C₂～C₆アルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。

【0035】これらのアルキルアクリレート類を主体とする单量体から得られるゴム状重合体としては、アルキルアクリレート類70重量%以上と、これと共に重合可能な他のビニル系单量体、例えばネチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30重量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性单量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

【0036】ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系单量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0037】これらの单量体は、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共に重合させてもよい。

【0038】この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。

【0039】このようにして得られるコアシェルタイプグラフトゴム状弹性体は、前記ゴム状重合体を20重量%以上含有していることが好ましい。このようなコアシェルタイプグラフトゴム状弹性体としては、具体的には60～80重量%のn-オクチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのM A S樹脂弹性体が挙げられる。市販のMAS樹脂弹性体としては、例えばハイブレンB621(商品名、日本ゼ

オン社製)、KM-330(商品名、ローム&ハース社製)、メタブレンW529、メタブレンS2001、メタブレンC223、メタブレンB621(商品名、三菱レイヨン社製)等が挙げられる。

【0040】コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体は、特開昭59-93748号公報に開示されており、同公報に開示のアクリレートベースコアー重合アクリレートシェル重合体を、本発明において好適に用いることができる。

【0041】(E) タルク

本発明の樹脂組成物を構成する(E)成分のタルクは、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。タルクには、主成分であるケイ酸と酸化マグネシウムの他に、微量の酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化鉄を含むことがあるが、本発明の樹脂組成物を製造するには、これらを含んでいてもかまわない。本発明の(E)成分のタルクは、平均粒径が0.1~50μmのものが好ましい。

【0042】タルクは、ポリカーボネート樹脂組成物を難燃化するとともに、リン系難燃剤である本発明の(C)成分のリン酸エステルの配合量を減少させることができる。

【0043】(F) ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)

本発明の樹脂組成物を構成する任意添加成分である

(F)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、溶融滴下防止効果を付与するものである。本発明で用いるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

【0044】なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い難燃性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えばASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J(商品名、三井・デュポン・フロロケミカル社製)、ポリフロンD-1およびポリフロンF-103(商品名、ダイキン工業社製)等が挙げられる。また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5(商品名、モンテフルオス社製)、ポリフロンMPA FA-100およびF201(商品名、ダイキン工業社製)等が挙げられる。

【0045】これらのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

【0046】上記のようなフィブリル形成能を有するポ

リテトラフルオロエチレン(PTFE)は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100psiの圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。

【0047】次に、本発明の樹脂組成物を構成する各成分の配合割合について説明する。

(A) 成分

10 本発明の樹脂組成物には、(A)成分の芳香族ポリカーボネート(PC)は、95~70重量部含有されていることが必要であり、90~75重量部含有されていることが好ましい。

【0048】(B) 成分

本発明の樹脂組成物には、(B)成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)は、5~30重量部含有されていることが必要であり、10~25重量部含有されていることが好ましい。5重量部未満では、流動性等の性能が不十分であり、また、30重量部を超えると、目的とする難燃性能(1.5mm V-0またはV-1)を得ることができない他、衝撃強度等に大きな低下をもたらすため、不都合である。

20 【0049】なお、(B)成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂(HIPS)中のゴム状弾性体は、2~30重量%含有されていることが必要である。ゴム状弾性体の量が2重量%未満であると、衝撃強度の向上が得られず、また、30重量%を超えると、耐熱性の低下および表層剥離等成形外観に悪影響を及ぼし、不都合である。

【0050】(C) 成分

30 本発明の樹脂組成物には、(C)成分のハロゲン非含有リン酸エステルが、2~15重量部配合されていることが必要であり、5~15重量部配合されているのが好ましい。2重量部未満では、目的とする難燃性が得られず、また、15重量部を超えると、耐熱性が大きく低下するとともに衝撃強度の低下も大きく、不都合である。

【0051】(D) 成分

本発明の樹脂組成物には、(D)成分のコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体は、さらに衝撃強度を向上させるために添加するものであり、5重量部まで配合でき、40 1~3重量部配合されているのが好ましい。5重量部を超えると、剛性、耐熱性の低下をもたらし、不都合である。

【0052】(E) 成分

本発明の樹脂組成物には、(E)成分のタルクが、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計100重量部に対して3~25重量部配合されている必要があり、5~20重量部配合されているのが好ましい。3重量部未満では、難燃性の向上が望めないだけでなく、剛性等を十分向上させることができず、また、25重量部を超えると、衝撃強度等の物性が大きくな

低下し、不都合である。

【0053】(F)成分

本発明の樹脂組成物の任意添加成分である(F)ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、目的とする難燃性(UL-94、V-0)を得るために、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分の合計100重量部に対して2重量部まで配合することができ、0.1~0.5重量部配合されていることが好ましい。2.0重量部を超える量を添加しても、それ以上の効果の向上は望めず、耐衝撃性および成形品外観に悪影響を及ぼし、不都合である。

【0054】本発明の樹脂組成物は、外観改善、帯電防止、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記(A)~(F)成分以外に、適宜任意成分を添加することができる。本発明の樹脂組成物に添加しうる任意成分としては、例えば脂肪族カルボン酸エステル系やパラフィン等の外部滑剤、離型剤(外観改善)、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体(永久帯電防止性能付与)、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤(耐候性)、ガラス繊維(剛性)、着色剤(その他)等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

【0055】次に、本発明の樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の樹脂組成物は、前記の各成分

(A)~(F)を上記割合で、さらに必要に応じて用い*

* られる各種任意添加成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多軸スクリュー押出機等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常240~300℃の範囲で適宜選択される。

【0056】

10 【実施例】本発明を実施例および比較例を示してより具体的に説明する。

実施例1~4および比較例1~9

下記表1に示す割合で各成分を配合し、押出機(機種名: VS-40、田辺プラスチック機械社製)に供給し、260℃で混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノシクス1076(チバガイギー社製)0.1重量部およびアデカスタゴC(旭電化社製)0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、80℃で12時間乾燥した後、成形温度260℃で射出成形して試験片を得た。得られた試験片の性能を各種試験によって評価し、その結果を表1に示した。なお、用いた材料および性能評価方法は、表1の後に示した。

【0057】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
組	(A)PC	75部	72部	82部	69部	75部	82部	62部	98部	72部	60部	75部	69部	80部
	(B) HIPS-1	20部	25部	—	—	20部	—	35部	—	—	17部	20部	—	20部
	HIPS-2	—	—	10部	20部	—	10部	—	2部	—	—	—	15部	—
成	SBS(本発明外)	—	—	—	—	—	—	—	—	25部	—	—	—	—
	(C) P-1	5部	—	—	—	5部	—	—	5部	—	20部	5部	—	—
	ソフテ P-2	—	8部	—	—	—	—	—	—	8部	—	—	—	—
成	エラスト P-3	—	—	5部	8部	—	5部	8部	—	—	—	—	8部	—
	(D)ゴム状 G-1	—	5部	—	—	—	—	—	—	6部	3部	—	—	—
	弾性体 G-2	—	—	3部	3部	—	3部	3部	—	—	—	—	8部	—
評	(E)タルク	20部 (20部)	5部 (5.5部)	15部 (15部)	10部 (10部)	—	—	10部 (10.8部)	20部 (21部)	5部 (5.5部)	15部 (15部)	30部 (30部)	10部 (10部)	20部 (20部)
	(F)PTFE	—	0.2部 (0.22部)	0.1部 (0.18部)	0.1部 (0.1部)	—	0.1部 (0.1部)	0.1部 (0.11部)	0.1部 (0.11部)	0.2部 (0.22部)	0.1部 (0.1部)	0.1部 (0.1部)	0.1部 (0.1部)	—
	(1) IZOD	15	60	55	55	25	70	5	15	55	5	5	50	20
価	(2)曲げ弾性率	4500	3400	4100	3900	2800	2700	3700	4200	2800	4300	4800	3700	4300
	(3)HDT(高)	100℃	100℃	105℃	95℃	95℃	105℃	90℃	105℃	90℃	70℃	105℃	85℃	115℃
	(4)SFL(260℃)	60cm	65cm	55cm	60cm	65cm	60cm	70cm	45cm	70cm	80cm	50cm	60cm	50cm
法	(5)LOI	35%	34%	34%	37%	29%	28%	32%	36%	32%	37%	37%	36%	27%
	(6)1/16イン UL94	V-1	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-1	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	HB

*表中の「部」は、「重量部」を表す。

**(E)タルクおよび(F)PTFEの各個内の「部」は、成分(A)+(B)+(C)+(D)の合計100重量部に対する「重量部」を表す。

【0058】表1において、各記号は以下のものを示している。

【0059】(A)PC:芳香族ポリカーボネート、タフロン A2200(商品名、出光石油化学社製、二価フェノールとしてビスフェノールAを使用したもの、分

子量22000)

(B)HIPS:耐衝撃ポリスチレン樹脂

HIPS-1:HT52(商品名、出光石油化学社製、(ゴム状弹性体:ポリブタジエン)にポリスチレンがグラフト重合したもの、ゴム状弹性体10重量%含有、分

分子量1300000)

HIPS-2: I T 4 2 (商品名、出光石油化学社製、(ゴム状弹性体:ポリブタジエン)にポリスチレンがグラフト重合したもの、ゴム状弹性体7重量%含有、分子量1000000)

SBS: Vector 8550-D (商品名、デキストラ・ポリマー社製)

ゴム状弹性体(ポリブタジエン)含有量:70重量%)
なお、本化合物は、(B)成分HIPSの代わりにゴム状弹性体含有量が30重量%を超えるHIPSであり、本発明組成物との比較のために用いたものである。

【0060】(C)リン酸エステル:ハロゲン非含有リン酸エステル

P-1: TPP (トリフェニルホスフェート、大八化学社製)

P-2: PX-130 (商品名、大八化学社製)

P-3: CR-733S (商品名、大八化学社製)

(D)ゴム状弹性体:コアシェルタイプグラフトゴム状弹性体

G-1:ハイブレンB621 (商品名、日本ゼオン社製)

ゴム状弹性体(ポリブチルアクリレート)含有量:50重量%以上

G-2:メタブレンS2001 (商品名、三菱レーベン社製)

ゴム状弹性体(ポリジメチルシロキサン)含有量:50重量%以上

(E)タルク:FFR (商品名、浅田製粉社製)平均粒径:0.7μm

(F)PTFE:ポリテトラフルオロエチレン、F201L (商品名、ダイキン化学工業社製、分子量400万~500万)

【0061】[性能評価方法]

(1)IZOD (アイソッド衝撃強度):ASTM D256に準拠、23℃(肉厚1~8インチ)、単位:k g-c m./c m

通常、15k g-c m./c m以上が実用上好ましい範囲である。

【0062】(2)曲げ弹性率:ASTM D790に準拠(試験条件等:23℃、4mm)、単位:m p a
この値は得られた樹脂組成物の剛性の目安となるものであり、通常3000m p a以上が実用上好ましい範囲である。

【0063】(3)HDT(熱変形温度):ASTM D648に準拠(荷重18.6k g/c m²、肉厚1~8mm)、単位:℃

この値は耐熱性の目安となるものであり、樹脂組成物の使用目的にもよるが、通常80℃以上が実用上好ましい範囲である。

【0064】(4)SFL(スパイラルフロー長さ):

出光法(成形温度260℃、金型温度60℃、肉厚3mm、幅10mm、射出圧力110MPa)、単位:c m
この値は流動性の目安となるものであり、通常50cm以上が実用上好ましい範囲である。

【0065】(5)LOI(限界酸素指数):ASTM D2863に準拠(試験条件等:23℃、肉厚3mm、幅6mm)、単位:%

この値は難燃性の目安となるものである。

【0066】(6)1~16インチUL94:UL9

10 4燃焼試験に準拠(1~16インチ)

V-0~V-1が実用上の難燃性能を満足する。HBは実用上の難燃性能を有していないことを意味する。

【0067】表1の結果から明らかのように、本発明の樹脂組成物である実施例1~4の樹脂組成物は、1/16インチV-0~V-1の難燃性能を保持しつつ、衝撃強度、剛性、流動性等の性能も満足するものであり、ハウジング材としての耐熱性も十分に満足されるものである。また、タルクを特定量配合することにより、リン系難燃剤であるリン酸エステルの配合量を減少させることができる。

【0068】本発明の樹脂組成物の配合割合の範囲を超える比較例1~9の樹脂組成物は、本発明の目的とする難燃性その他の性能を備えていないことは明らかである。以下、各実施例および比較例を比較しながら、性能評価の結果を具体的に記述する。

【0069】(実施例1、比較例1および7)実施例1の樹脂組成物は、本発明の必須配合成分(A)、

(B)、(C)および(E)のみからなるものであり、衝撃強度はやや不十分(IZOD 15)であるが、剛性、耐熱性、流動性および難燃性については本発明の目的を十分に達成している。タルクを添加することによって、LOI(限界酸素指数)が大きく改善(LOI 35%)されており、UL-94がV-1である。

【0070】これに対し、比較例1の樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物の(E)成分であるタルクが配合されていないものであり、LOIが低く(29%)、UL-94もV-2であり、目的とする難燃性能が得られない他、十分な剛性を備えていない(2800mpa)。

【0071】また、(E)成分のタルクの配合量が本発明の範囲よりも多い比較例7の樹脂組成物は、衝撃強度が大きく低下(IZOD 5)し、流動性も劣る(SFL 50cm)。

【0072】(実施例2、比較例5)実施例2の樹脂組成物は、本発明の配合範囲のゴム状弹性体含有する

(B)成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂を配合してなるものであり、さらに(D)成分であるゴム状弹性体および(F)成分のポリテトラフルオロエチレンが配合されており、難燃性能が優れている(LOI 34%、UL 94 V-0)ばかりでなく、衝撃強度、剛性、耐熱性、流動性のいずれにおいても優れている。なお、(F)成

分である P T F E を配合していない実施例 1 の樹脂組成物に比べ、実施例 2 の樹脂組成物は難燃性能が向上している (U L - 9 4 V - 0)。

【0073】これに対し、比較例 5 の樹脂組成物は、本発明の (B) 成分に相当する耐衝撃ポリスチレン樹脂が S B S 樹脂に置き換わった以外は実施例 2 と全く同じ配合割合からなるものである。S B S 樹脂は、(B) 成分を構成するゴム状弾性体 (ブタジエン) を 7 0 重量% 含有しており、本発明の範囲を超えている。そのため、剛性 (曲げ弾性率 2 8 0 0) 、難燃性 (L O I 3 2 %、U L 9 4 V - 1) が実施例 2 に比べて劣り、表層剥離等形成外観にも悪影響を与える。

【0074】(実施例 3、比較例 2) 実施例 3 の樹脂組成物は、実施例 2 のものと同様に優れた難燃性およびその他の物性を有する。なお、(F) 成分である P T F E を配合していない実施例 1 の樹脂組成物に比べ、実施例 3 の樹脂組成物は難燃性能が向上している (U L - 9 4 V - 0)。

【0075】比較例 2 の樹脂組成物は、(E) 成分であるタルクを配合していない以外は実施例 3 と同じ組成からなるものであり、リン系難燃剤 (リン酸エステル) のみでは、L O I の大きな増大は見られず (L O I 2 8 %) 、U L - 9 4 も V - 2 であり、目的とする難燃性は得られず、また剛性も劣る (曲げ弾性率 2 7 0 0)。

【0076】(実施例 4、比較例 8) 実施例 4 の樹脂組成物は、実施例 2 のものと同様に優れた難燃性およびその他の物性を有する。なお、(F) 成分である P T F E を配合していない実施例 1 の樹脂組成物に比べ、実施例 4 の樹脂組成物は難燃性能が向上している (U L - 9 4 V - 0)。

【0077】これに対し、(B) 成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂 (H I P S) の配合量を減らし、代わりに (D) 成分のコアシェルタイプグラフトゴム状弾性体の配合量を増加させた以外は、実施例 4 と同じ配合割合からなる比較例 8 の樹脂組成物は、ゴム状弾性体の配合量が本発明の範囲より多くても、衝撃強度の向上は見られず (I Z O D 5 0) 、剛性 (曲げ弾性率 3 7 0 0) 、*

* 難燃性 (H D T 8 5 °C) も低下する。

【0078】(比較例 3 および 4) 比較例 3 の樹脂組成物は、(B) 成分の耐衝撃ポリスチレン樹脂 (H I P S) の配合割合が本発明の配合範囲より多い (3 5 重量部) ものであり、衝撃強度が大きく低下 (I Z O D 5) し、難燃性能も不十分である (L O I 3 2 %、U L 9 4 V - 1)。

【0079】逆に、(B) 成分が本発明の配合範囲よりも少ない (2 重量部) 比較例 4 の樹脂組成物は、流動性 (S F L 4 5 c m) が大きく低下する。

【0080】(比較例 6 および 9) 比較例 6 の樹脂組成物は、(C) 成分のハロゲン非含有リン酸エステルの量が本発明の配合範囲より多いものであり、逆に、比較例 9 は、(C) 成分を配合していないものである。

【0081】(C) 成分が本発明の配合範囲より多いと、衝撃強度 (I Z O D 5) および耐熱性 (H D T 7 0 °C) が大きく低下する。逆に、(C) 成分を配合ないと、L O I の増大がなく (L O I 2 7 %) 、U L 9 4 も H B となり、目的とする難燃性能は得られない。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、芳香族ポリカーボネート (P C) 、耐衝撃ポリスチレン (H I P S) 、ハロゲン非含有リン酸エステル、コアシェル・タイプゴム状弾性体およびタルクを特定の割合で配合することにより、難燃性に優れ、かつ流動性、耐衝撃性、剛性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物が提供された。上記成分に加えてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) を特定量配合することにより、さらに優れた難燃性能が達成できる。

【0083】また、本発明によれば、タルクを配合することにより、リン系難燃剤であるリン酸エステルの量を減少させることができる。

【0084】さらに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、臭素 (ハロゲン) を含まず、非プロムを達成しうるものであり、環境汚染の問題をも解決しうるものである。